



IN THE MATTER OF

a certificate of priority for the  
submission of a German patent  
application

File number 199 49 898.9

I, Susanne Scheid, Sprachen-Service, Industriepark Höchst, Gebäude C 770,  
D-65926 Frankfurt am Main, hereby certify that the following is a true English  
translation, for which I accept responsibility, of the appended copy of the  
German original of a certificate of priority for the submission of a patent application,  
file number 199 49 898.9.

Signed: Susanne Scheid

*Susanne Scheid*

*Sworn translator for the courts and notaries public  
of the Federal State of Hesse, Germany*

Date: Frankfurt am Main, June 22, 2004



**FEDERAL REPUBLIC OF GERMANY**

**Certificate of priority for the submission  
of a patent application**

**File number:** 199 49 898.9  
**Date of application:** October 15, 1999  
**Applicant/owner:** Hoechst Trespaphan GmbH, Neunkirchen / Germany  
**Description:** Label made from polyolefin film  
**IPC:** G 09 F, C 08 L

**The attached sheets are a correct and exact reproduction of the original documentation  
relating to this patent application.**



Munich, April 23, 2002

**The President of the  
German Patent and Trademark Office**

By Order

(signed)

**Wehner**

Seal of the German Patent and Trademark Office

## Label made from polyolefin film

The present invention relates to the use of a polypropylene film as in-mold label for  
5 blow molding.

In the blow molding of hollow articles, a tube of a suitable polymer is extruded continuously or batchwise. The tube is laid in a multipart mold cavity, pinched off at the lower end and at the same time cut off at the upper end. A nozzle is inserted in a  
10 tightly fitting manner into the upper opening which remains, and air is blown in through this nozzle during the actual blowing operation. In the process, the tube bubble is blown up and brought into close contact with the wall of the mold. The mold is then opened, tubes projecting at the top and bottom are removed from the demolded blow molding, and the process is started afresh.

Labeling during production of containers by blow molding is known in the prior art and is referred to as in-mold labeling. In this process, a label is laid in the opened blow mold, usually by a robot, in such a way that the printed outside of the label is in contact with the mold wall, and the unprinted inside faces the blow molding to be  
15 shaped. During introduction of the tubular melt and shaping of the blow molding by the air pressure, the still-plastic surface of the polymer composition comes into close contact with the label and bonds thereto to give a labeled container.

In this labeling process, it must be ensured that the label lies against the mold wall in  
25 a flat and fold-free manner. This is achieved either by means of vacuum applied to fine air-removal perforations in such a way that the perforations are substantially sealed by the label, or by means of electrostatic forces between the electrostatically charged label and the earthed mold.

30 In this production process, the label is either, particularly in the case of simple label shapes, supplied in roll form and cut to size at the blow-molding machine ("cut in place") or, in the case of more complex label shapes, cut to size in advance and

away from the blow-molding machine, stacked and later segregated from the stack at the blow-molding machine (cut & stack process) and introduced individually into the respective blow mold.

5 Films made from thermoplastics have recently increasingly been used for the labeling of containers. The films which are suitable for a use of this type have to have a selected property profile in order to ensure that the label film and molding nestle against one another in a flat and bubble-free manner and bond to one another. Solutions, in some cases technically complex, have been found for this in  
10 the prior art. Thus, in one embodiment, a BOPP film is coated on the inside with an adhesive in a cross-hatch pattern. It is known that a coating of this type is associated with considerable costs.

In addition, the various printing processes and labeling processes require different  
15 film properties, in particular different property profiles. This means that very frequently it is not just a single good property that facilitates use of the film for the proposed purpose. Instead, only a large number of properties which have to be achieved simultaneously in a film guarantee usability for the proposed purpose.

20 Thus, the use of an opaque film has been proposed for blow-mold in-mold labeling, which film has at least one base layer comprising vacuole-initiating fillers and pigments, and top layers on both sides of this base layer, where the film has a total thickness of at least 85  $\mu\text{m}$ , and the base layer comprises a combination of tertiary aliphatic amine and fatty acid amide and the two top layers comprise antiblocking  
25 agents, and the density of the film is in a range from 0.65 to 0.85  $\text{g/cm}^3$  and has been corona- or flame-treated on both sides.

It has furthermore been proposed to employ opaque films of this type in combination with special additive formulations and specially selected film thicknesses in order to  
30 guarantee the usability thereof for the purpose according to the invention.

The known films are known to be suitable for labeling blow moldings having a flattened oval cross section, in particular on the flatly curved surfaces. In the case of blow moldings having smaller radii of curvature, for example having a round-oval cross section or in the case of labeling of the narrow sides of flattened oval blow moldings, bubbles occur which have a considerable adverse effect on the appearance. These bubbles are generally tightly filled with air.

The object of the present invention was to provide an inexpensive label film which is intended to be suitable for in-mold labeling in the blow-molding process. In particular, it should be possible to apply the film as bubble-free label to curved bodies, including those having a small radius of curvature, and should not have any other optical defects. At the same time, other important service properties of the film, such as gloss, printability and destackability, must not be impaired.

The object on which the invention is based is achieved by the use of a multilayered polypropylene film as an in-mold label in the blow-molding process. In the use according to the invention, the label film is inserted into the mold of a blow-molding machine. The label film has an inner top layer facing the container to be molded and an outer top layer which is in contact with the mold. The inner top layer has a roughness Rz of at least 3.5  $\mu\text{m}$ .

It has been found that the rough inside of the label film guarantees its usability for the purpose according to the invention.

In a preferred embodiment, the film used as blow-mold label is an opaque film. For the purposes of the present invention, the term "opaque film" means a non-transparent film whose transparency to light (ASTM-D 1003-77) is at most 70%, preferably at most 50%.

The base layer of the multilayered film generally comprises a polyolefin, preferably a propylene polymer, and optionally vacuole-initiating fillers and further additives in effective amounts in each case. In general, the base layer comprises at least 50% by

weight, preferably from 60 to 99% by weight, in particular from 70 to 98% by weight, of the polyolefin, in each case based on the weight of the layer.

Preferred polyolefins are propylene polymers. These propylene polymers comprise  
5 from 90 to 100% by weight, preferably from 95 to 100% by weight, in particular from 98 to 100% by weight, of propylene units, have a melting point of 120°C or above, preferably from 150 to 170°C, and generally have a melt flow index of from 0.5 to 8 g/10 min, preferably from 2 to 5 g/10 min, at 230°C and a force of 21.6 N (DIN 53735). Isotactic propylene homopolymer having an atactic content of 15% by weight  
10 or less, copolymers of ethylene and propylene having an ethylene content of 5% by weight or less, copolymers of propylene with C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-olefins having an olefin content of 5% by weight or less, terpolymers of propylene, ethylene and butylene having an ethylene content of 10% by weight or less and having a butylene content of 15% by weight or less are preferred propylene polymers for the base layer, with isotactic  
15 propylene homopolymer being particularly preferred. The stated percentages by weight are based on the respective polymer.

Also suitable is a mixture of said propylene homopolymers and/or copolymers and/or terpolymers with other polyolefins, in particular made from monomers having from 2  
20 to 6 carbon atoms, where the mixture comprises at least 50% by weight, in particular at least 75% by weight, of propylene polymer.

Suitable other polyolefins in the polymer mixture are polyethylenes, in particular HDPE, LDPE, VLDPE and LLDPE, where the proportion of these polyolefins is in  
25 each case not in excess of 15% by weight, based on the polymer mixture.

In the opaque embodiment, the opaque base layer of the film comprises fillers in a maximum amount of 40% by weight, preferably from 1 to 30% by weight, in particular  
30 from 2 to 20% by weight, based on the weight of the opaque layer. For the purposes of the present invention, the fillers are pigments and/or vacuole-initiating particles.

For the purposes of the present invention, pigments are incompatible particles which essentially do not result in vacuole formation when the film is stretched. The coloring action of the pigments is caused by the particles themselves. In general, the mean particle diameter of the pigments is in the range from 0.01 to 1  $\mu\text{m}$ , preferably from 0.01 to 0.7  $\mu\text{m}$ , in particular from 0.01 to 0.4  $\mu\text{m}$ . Conventional pigments are materials such as, for example, aluminum oxide, aluminum sulfate, barium sulfate, calcium carbonate, magnesium carbonate, silicates, such as aluminum silicate (kaolin clay) and magnesium silicate (talc), silicon dioxide and titanium dioxide, of which preference is given to the use of white pigments, such as calcium carbonate, silicon dioxide, titanium dioxide and barium sulfate.

The titanium dioxide particles generally comprise at least 95% by weight of rutile and are preferably employed with a coating of inorganic oxides and/or of organic compounds containing polar and nonpolar groups.  $\text{TiO}_2$  coatings of this type are known in the prior art.

For the purposes of the present invention, "vacuole-initiating fillers" are solid particles which are incompatible with the polymer matrix and result in the formation of vacuole-like cavities when the films are stretched, with the size, nature and number of the vacuoles being dependent on the size of the solid particles and the stretching conditions, such as stretching ratio and stretching temperature. The vacuoles reduce the density and give the films a characteristic pearl-like opaque appearance caused by light scattering at the "vacuole/polymer matrix" interfaces. In general, the mean particle diameter of the particles is from 1 to 6  $\mu\text{m}$ , preferably from 1.5 to 5  $\mu\text{m}$ . The chemical character of the particles plays a secondary role.

Conventional vacuole-initiating fillers are inorganic and/or organic, polypropylene-incompatible materials, such as aluminum oxide, aluminum sulfate, barium sulfate, calcium carbonate, magnesium carbonate, silicates, such as aluminum silicate (kaolin clay) and magnesium silicate (talc), and silicon dioxide, of which calcium carbonate and silicon dioxide are preferred. Suitable organic fillers are the conventional polymers which are incompatible with the polymer of the base layer, in

particular those such as HDPE, copolymers of cyclic olefins, polyesters, polystyrenes, polyamides and halogenated organic polymers, preference being given to polyesters, such as, for example, polybutylene terephthalate, and cycloolefin copolymers. For the purposes of the present invention, "incompatible materials or incompatible polymers" means that the material or polymer is in the film in the form of a separate particle or separate phase.

The base layer optionally comprises pigments in an amount of from 0.5 to 10% by weight, preferably from 1 to 8% by weight, in particular from 1 to 5% by weight.

Vacuole-initiating fillers are preferably present in an amount of from 0.5 to 25% by weight, preferably from 1 to 15% by weight, in particular from 1 to 10% by weight. The data are based on the weight of the base layer.

The vacuole-initiating fillers reduce the density of the film. It has been found that, in a preferred embodiment, it is particularly advantageous to keep the density of the film within narrow limits, preferably in a range from 0.5 to 0.85 g/cm<sup>3</sup>, in particular between 0.65 and 0.85. Films having a density of less than 0.5 are difficult to produce and, on use as in-mold labels in blow molding, frequently exhibit optical defects in the form of the so-called orange-peel effect, where the label film is deformed on the surface with formation of millimeter-sized bubbles. If the density is greater than 0.85 g/cm<sup>3</sup>, the adhesion to the container becomes worse.

Besides the preferably opaque base layer, the film according to the invention comprises an inner and an outer top layer. For the purposes of the present invention, top layers are outer layers whose outer surface forms the film surface. For the purposes of the present invention, the inner surface, or the inner top layer, is that side of the film which faces the container and bonds to the molding during blow molding. The outer surface or top layer is naturally the opposite side, which is in contact with the blow mold during the labeling process and forms the outer surface in the labeled container.



The outer top layer of the multilayered film generally comprises at least 70% by weight, preferably from 75 to < 100% by weight, in particular from 90 to 98% by weight, of a propylene polymer and in general antiblocking agents and stabilizers and, if desired, further conventional additives, such as lubricants, for example fatty acid amides or siloxanes, in effective amounts in each case. Preference is given to embodiments of the outer top layer which comprise fatty acid amides. The above data in % by weight are based on the weight of the top layer.

The propylene polymer of the outer top layer is preferably a copolymer of propylene and ethylene or propylene and butylene or propylene and another olefin having from 5 to 10 carbon atoms. Also suitable for the purposes of the invention are terpolymers of ethylene and propylene and butylene or ethylene and propylene and another olefin having from 5 to 10 carbon atoms. It is also possible to employ mixtures or blends of two or more of said copolymers and terpolymers.

For the outer top layer, preference is given to ethylene-propylene copolymers and ethylene-propylene-butylene terpolymers, in particular random ethylene-propylene copolymers having an ethylene content of from 2 to 10% by weight, preferably from 5 to 8% by weight, or random ethylene-propylene-1-butylene terpolymers having an ethylene content of from 1 to 10% by weight, preferably from 2 to 6% by weight, and a 1-butylene content of from 3 to 20% by weight, preferably from 8 to 10% by weight, in each case based on the weight of the copolymer or terpolymer.

The copolymers and terpolymers described above generally have a melt flow index of from 1.5 to 30 g/10 min, preferably from 3 to 15 g/10 min. The melting point is in the range from 120 to 140°C. The blend of copolymers and terpolymers described above have a melt flow index of from 5 to 9 g/10 min and a melting point of from 120 to 150°C. All the melt flow indices given above are measured at 230°C and a force of 21.6 N (DIN 53735).

In accordance with the invention, the inner surface of the multilayered film is rough. The Rz value (at a cut-off value of 0.25 mm) of the roughness here is at least

3.5  $\mu\text{m}$ , preferably from at least 5.0 to 10  $\mu\text{m}$ , in particular from 5 to 8  $\mu\text{m}$ . It has been found that a rough inner surface of the film has a very favorable effect on its use as blow-mold label. Against expectations, the adhesion to the container is at the same time not impaired by the rough surface. It has been found that, in particular, the formation of bubbles is greatly reduced, and in some cases even completely prevented, even in the case of relatively highly curved surfaces.

The surface roughness presumably contributes toward air cushions which form between the container and label during blow molding not being included. The rough surface forms fine channels which facilitate escape of the air.

In principle, various ways of producing a rough surface are available to the person skilled in the art. As part of the present invention, it has been found that it is particularly advantageous to produce this roughness by blending polypropylene with incompatible or partially compatible polymers. This process is technically simple to implement since the production of rough surfaces by mixing incompatible polymers is known per se in the prior art. It has been found that, in this way, sufficient roughness is formed in order to facilitate "deaeration" of the applied label, but at the same time the adhesion to the molding is not impaired. In addition, other important processing properties of the film are not adversely affected, for example the film can still be destacked very well.

The inner top layer of the multilayered film therefore preferably consists of a mixture or blend of two incompatible or only partially compatible plastics which separate from one another in separate phases during production of the film. A suitable mixture can essentially consist, for example, of polyethylenes PE and polypropylenes PP. Mixtures which essentially consist of PE and propylene copolymers or terpolymers have proven particularly suitable here. The mixing ratio here is selected in such a way that the inner surface of the multilayered film has a suitable roughness. Mixtures of PE and PP or propylene copolymers and terpolymers are suitable for the application if the mixing ratio (weight ratio) is between PE:PP = 1:12 and 5:1, in particular between 1:5 and 1:1.6.

The polyethylene of the mixture described above can be a high-density or low-density polyethylene, it being possible to prepare the latter either by the high-pressure or the low-pressure (or Ziegler-Natta) process. The melt flow index, measured at 190°C/2.16 kg, here can be between 0.1 and 30 g/10 min, preferably between 0.1 and 10 g/10 min, in particular from 0.5 to 5 g/10 min.

The propylene polymer of the mixture for the inner top layer is preferably a copolymer of propylene and ethylene or propylene and butylene or propylene and another olefin having from 5 to 10 carbon atoms. Also suitable for the purposes of the invention are terpolymers of ethylene and propylene and butylene or ethylene and propylene and another olefin having from 5 to 10 carbon atoms. It is also possible to employ mixtures or blends of two or more of the said copolymers and terpolymers.

For the mixture with PE, preference is given to ethylene-propylene copolymers and ethylene-propylene-butylene terpolymers, in particular random ethylene-propylene copolymers having an ethylene content of from 2 to 10% by weight, preferably from 5 to 8% by weight, or random ethylene-propylene-1-butylene terpolymers having an ethylene content of from 1 to 10% by weight, preferably from 2 to 6% by weight, and a 1-butylene content of from 3 to 20% by weight, preferably from 8 to 10% by weight, in each case based on the weight of the copolymer or terpolymer.

The copolymers and terpolymers described above generally have a melt flow index of from 1.5 to 30 g/10 min, preferably from 3 to 15 g/10 min. The melting point is in the range from 120 to 140°C. The blend of copolymers and terpolymers described above has a melt flow index of from 5 to 9 g/10 min and a melting point of from 110 to 150°C. All the melt flow indices given above are measured at 230°C and a force of 2.16 N (DIN 53735).

The inner top layer generally comprises at least 70% by weight, preferably from 75 to < 100% by weight, in particular from 90 to 98% by weight (based on the weight of the

top layer), of the mixture of propylene polymers and polyethylene. In addition, antiblocking agents and stabilizers and, if desired, further conventional additives, such as lubricants, for example fatty acid amides or siloxanes, may be present in effective amounts in each case.

5

For the purposes of the present invention, it is likewise possible to produce a suitable surface roughness of the inner top layer by other measures. For example, it is possible to increase the formation of  $\beta$ -spherulites on cooling of the pre-film by technical measures associated with the process or by corresponding  $\beta$ -nucleating agents in the inner top layer, with pit-like deformations being formed on the surface during subsequent stretching which likewise facilitate deaeration of the label during labeling. Mechanical methods, such as, for example, embossing methods, are basically also possible, albeit not preferred, since downstream measures of this type are expensive.

15

With respect to the additives present, it is preferred for the base layer to comprise a tertiary aliphatic amine in an amount of from 0.02 to 0.3% by weight, preferably from 0.05 to 0.2% by weight, and fatty acid amides in an amount of from 0.04 to 0.4% by weight, preferably from 0.07 to 0.25% by weight, and glycerol monostearate in an amount of from 0.05 to 0.4% by weight, preferably from 0.10 to 0.25% by weight.

20

Tertiary aliphatic amines include compounds of the general formula  $R_3N$ , in which R is a fatty acid radical or a  $C_{12}$ - $C_{18}$ -alkyl radical or a hydroxyl-substituted alkyl radical, where the radicals R may be identical or different. Hydroxyl-substituted alkyl radicals are preferably hydroxyethyl, hydroxypropyl or hydroxybutyl radicals. Particular preference is given to N,N-bis(2-hydroxyethyl)alkylamines. In industry, use is frequently made of mixtures of differently substituted tertiary aliphatic amines, which may also contain hydroxyalkyl chains extended by oxyalkylidene groups. In addition, N,N-bis-hydroxyalkyl fatty acid esters may also be used.

25  
30

/K... auf die Gerich...

The carboxamides include amides of a water soluble carboxylic acid having from 8 to 24 carbon atoms, or mixtures of these amides. Particular preference is given to erucamide, oleamide, stearamide and the like.

5     Suitable glycerol monostearates are in industry likewise substance mixtures which, besides the stearyl radical, may also contain further fatty acid radicals and differ with respect to the substitution pattern on the glycerol radical. Particularly advantageous mixtures are those having a high proportion of alpha-glycerol monostearate.

10    The usual amount of antiblocking agent in the top layers is in the range from 0.05 to 2% by weight, preferably from 0.15 to 0.6% by weight. Fatty acid amides may be present in the top layer in an amount of from 0.05 to 0.3% by weight. In addition, the top layers may also comprise siloxanes in an amount of from 0.05 to 1.0% by weight, preferably from 0.1 to 0.5% by weight.

15     Suitable antiblocking agents are inorganic additives, such as silicon dioxide, calcium carbonate, magnesium silicate, aluminum silicate, calcium phosphate and the like, and/or incompatible organic polymers, such as polyamides, polyesters, polycarbonates, and/or crosslinked organic polymers, such as polymethacrylates and  
20    polysiloxanes and the like, preference being given to benzoguanamine-formaldehyde polymers, silicon dioxide and calcium carbonate. The mean particle size is between 1 and 6  $\mu\text{m}$ , in particular between 2 and 5  $\mu\text{m}$ .

25    The total thickness of the film is generally at least from 50 to 150  $\mu\text{m}$ , preferably from 80 to 120  $\mu\text{m}$ , in particular from 90 to 100  $\mu\text{m}$ . Thin films of less than 50  $\mu\text{m}$ , in spite of a rough inside surface, readily exhibit bubbles on use as a label, which frequently appear full to bursting or inflated.

30    The thickness of the outer top layer is preferably in the range from 0.3 to 5  $\mu\text{m}$ , in particular from 0.7 to 2  $\mu\text{m}$ . Within the scope of the present invention, it has been found that a comparatively thick outer top layer is advantageous for the film appearance, which is advantageous for the quality of the print image on the printed

outside of the label film. It has been found that, for opaque base layers having a layer thickness of up to 70  $\mu\text{m}$ , the top layer thickness is comparatively unimportant. It has been found that a uniform appearance is particularly difficult to achieve with very thick opaque base layers of greater than 80  $\mu\text{m}$ . This problem has been solved  
5 by providing the thick opaque base layer with particularly thick top layers of greater than 1.5  $\mu\text{m}$ .

The layer thickness of the inner top layer is generally in a range from 0.5 to 5  $\mu\text{m}$ . Advantages with respect to adhesion of the label to the blow molding arise if the  
10 layer thickness of the inner top layer is in the range from 1 to 4  $\mu\text{m}$ , preferably from 2 to 4  $\mu\text{m}$ . Furthermore, particularly good flat lying arose on processing of the film (printing, stacking and segregation) if the thickness of the top layer on the inside was equal to or not greater than 100% higher than the top layer on the outside.

15 In order very substantially to meet the various requirements, an embodiment of the film having an outer top layer of from 1.5 to 2  $\mu\text{m}$  and an inner top layer of from 2.5 to 4  $\mu\text{m}$  is particularly advantageous.

The film according to the invention has at least three layers and always comprises as  
20 essential coextruded layers the base layer and at least one top layer on both sides, with embodiments having an opaque base layer being preferred. If desired, four- and five-layered embodiments are also possible, in which the opaque layer forms the base layer of the film and an interlayer has been applied to the surfaces of the base layer on one or both sides.

25 Frequently encountered embodiments of BOPP films are corona- or flame-treated on one side, preferably on the outer top layer, in order to anchor printing inks, metal layers or adhesives to be applied.

30 The opposite, inner side usually remains untreated. On laying in the blow-molding machine in accordance with the cut & stack process, the in-mold label film according

to the invention proved to be particularly simple and reliable to segregate in an embodiment with corona- or flame-pretreatment on both sides.

The invention furthermore relates to a process for the production of the multilayered  
5 film according to the invention by the coextrusion process, which is known per se.

This process is carried out by coextruding the melts corresponding to the individual layers of the film through a flat-film die, taking off the resultant film over one or more rolls for solidification, subsequently, if desired, biaxially stretching (orienting) the  
10 film, heat-setting the optionally biaxially stretched film, and corona- or flame-treating the film on one side, preferably on both surface layers.

The biaxial stretching (orientation) is preferred and can be carried out simultaneously or consecutively, with consecutive biaxial stretching, in which stretching is firstly  
15 carried out longitudinally (in the machine direction) and then transversely (perpendicular to the machine direction), being particularly favorable.

As is conventional in the coextrusion process, the polymer or polymer mixture of the individual layers is firstly compressed and liquefied in an extruder, it being possible  
20 for any additives added already to be present in the polymer. The melts are then forced simultaneously through a flat-film die (slot die), and the extruded multilayered film is taken off on one or more take-off rolls at a temperature of from 10 to 90°C, preferably from 20 to 60°C, during which it cools and solidifies.

25 The film obtained in this way is preferably then stretched in the longitudinal direction at a temperature of below 140°C, preferably in the range from 110 to 125°C, in a ratio of from 4:1 to 7:1 and in the transverse direction at a temperature above 140°C, preferably from 145 to 160°C, by a factor of from 6:1 to 11:1. The longitudinal stretching is advantageously carried out with the aid of two rolls running at different  
30 speeds corresponding to the desired stretching ratio, and the transverse stretching is advantageously carried out with the aid of an appropriate tenter frame.

The biaxial stretching of the film is followed by heat-setting (heat treatment) thereof, in which the film is held at a temperature from 110 to 150°C for from about 0.5 to 10 seconds. The film is subsequently wound up in a conventional manner by means of a wind-up unit.

5

After the biaxial stretching, one, preferably both, surface(s) of the film is (are), as mentioned above, preferably usually corona- or flame-treated by one of the known methods.

- 10 For the alternative corona treatment, the film is passed between two conductor elements serving as electrodes, with such a high voltage, usually an alternating voltage (about 10,000 V and 10,000 Hz), being applied between the electrodes that spray or corona discharges can occur. Due to the spray or corona discharge, the air above the film surface is ionized and reacts with the molecules of the film surface,
- 15 causing formation of polar inclusions in the essentially non-polar polymer matrix. The treatment intensities are in the usual range, preferably from 38 to 45 mN/m.

The invention is now explained by the examples below.

20 Example 1

- A three-layer film having an ABC layer structure, i.e. a top layer A had been applied to the base layer B on the side intended for printing, referred to as "outer", and a top layer C had been applied to the opposite, "inner" side, was extruded as the sum by the coextrusion method from a flat-film die at an extrusion temperature of 260°C. The
- 25 top layers A and C were corona-treated.

The essential components of the base layer B were the following:

- 88.65% by weight of a propylene homopolymer (PP) having an n-heptane-soluble content of 4.5% by weight (based on 100% PP) and a melting point of 165°C and a melt flow index of 3.2 g/10 min at 230°C and a load of 21.6 N (DIN 53 735);
- 30



6.00% by weight of  $\text{TiO}_2$  via masterbatch @P 8555 LM, supplier Schulman GmbH, Hüttenstraße 211, D-54578 Kerpen;

0.10% by weight of N,N-bis(2-hydroxyethyl)( $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{20}$ )alkylamine (@Armostat 300)

0.25% by weight of erucamide

5 5.00% by weight of calcium carbonate having a mean particle size of 3  $\mu\text{m}$

The top layer A consisted of a random ethylene-propylene copolymer from Solvay (Eltex PKS 409), having an ethylene content of 4.5% by weight. The melting point of the ethylene-propylene copolymer was 134°C, and the melt flow index was  
10 7.0 g/10 min.

The top layer C consisted of a mixture of

15 74.8% by weight of a random ethylene-propylene copolymer from Solvay (Eltex PKS 409), having an ethylene content of 4.5% by weight, a melting point of 134°C and a melt flow index of 7.0 g/10 min at 230°C and 2.16 kg

20 25% by weight of an HDPE in blown-film quality having a density of 0.934 and an MFI of 0.15 g/10 min at 190°C and 2.16 kg,

0.1% by weight of antiblocking agent (@Syloblock 45) and

0.1% by weight of erucamide.

25 All layers contained 0.12% by weight of pentaerythrityl tetrakis[4-(3,5-di-tertiary-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate] (@Irganox 1010) as stabilizer and 0.06% by weight of calcium stearate as neutralizer.

30 After coextrusion, the extruded three-layer film was, via the corresponding process steps, taken off and cooled via a first take-off roll and a further trio of rolls, subsequently stretched longitudinally, stretched transversely, set and corona-treated, with the following conditions, in detail, being selected:

Extrusion: extrusion temperature 260 °C  
Longitudinal stretching: stretching roll T = 135 °C  
Longitudinal stretching by a factor of 4.5  
Transverse stretching: heating zones T = 180 °C  
5 Stretching zones T = 177 °C  
Transverse stretching by a factor of 8  
Setting: temperature T = 155 °C  
Corona treatment: voltage: 10,000 V  
frequency: 10,000 Hz

10

Directly after production, the multilayered film produced in this way had a surface tension of from 40 to 41 mN/m on the outer side and from 39 to 40 mN/m on the inner side. The film had a thickness of approximately 90 µm, with the thickness of top layer A being about 2 µm and that of top layer C being 4 µm. The film had a density  
15 of 0.72 g/cm<sup>3</sup>.

20

The film was printed, cut into the label shape and stacked. The label stacks were provided in the usual manner at the blow-molding machine. A blow-molding machine with automatic label feed was fitted with a mold "A" for a bulge-shaped bottle with  
20 vertical, upward-facing lip. The geometry of the bottle mold A was selected in such a way that a horizontal section at half the height of the area to be labeled had a length to width ratio of 131 to 91 mm. The blow-molding machine was loaded with HD-PE blow-molding material and operated under the usual processing conditions for HD-PE.

25

The results of the experiment are described in the table below.

### Example 2

30

Example 1 was repeated, with the base layer containing, as lubricant and antistatic,  
0.15% by weight of glycerol monostearate  
0.05% by weight of N,N-bis(2-hydroxyethyl)(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)alkylamine (®Armostat 300)  
0.05% by weight of erucamide.

In top layer C, the PE described above and the PP described above were additionally employed in the ratio 40:60. The process parameters (extruder speed) were set in such a way that, in contrast to Example 1, the total thickness of the film was 60  $\mu\text{m}$ , and the thickness of the top layer on the inside was 3  $\mu\text{m}$ .

### Example 3

Example 1 was repeated, with the thickness of the film being 70  $\mu\text{m}$ , its density being 0.8  $\text{g}/\text{cm}^3$ , the thickness of the top layer A on the outside being 1.5  $\mu\text{m}$ , the thickness of the top layer C on the inside being 3  $\mu\text{m}$ , and PE and PP being present in the ratio 25:75.

### Example 4

Example 1 was repeated, with the mixture of the inner top layer C comprising, instead of HDPE, 25% by weight of an LDPE (Borealis LE 0609) having a density of 0.923 and a melt flow index of 0.85  $\text{g}/10 \text{ min}$  at 190°C and 2.16 kg.

### Comparative Example 1

Example 1 was repeated, with the thickness of the film being 90  $\mu\text{m}$ . The two top layers had the same composition as the outer top layer A in Example 1, i.e. essentially consisting of random ethylene-propylene copolymer.

### Comparative Example 2

Comparative Example 1 was repeated, but the blow-molding machine was fitted with a bulge-shaped bottle mold "B" which likewise has a vertical, upward-facing lip. However, the geometry of the bottle mold "B" was selected in such a way that a horizontal section at half the height of the area to be labeled had a length to width ratio of 135 to 82 mm with the long side approximately corresponding to a circle having a radius of 285 mm.

### Comparative Example 3

Example 1 was repeated, with the thickness of the film being 40  $\mu\text{m}$ ; the thickness of the top layer on the inside was 3  $\mu\text{m}$ .

#### Comparative Example 4

5 Example 1 was repeated, with the thickness of the two top layers being 0.7  $\mu\text{m}$ .

#### Comparative Example 5

Example 1 was repeated, with the density of the film being 0.52  $\text{g/cm}^3$ .

10 Example 5

Comparative Example 5 was repeated, with the density of the film being 0.65  $\text{g/cm}^3$ .

#### Comparative Example 6

15 Example 3 was repeated, with the density of the film being 0.86  $\text{g/cm}^3$ , and the thickness of the inner top layer being 2  $\mu\text{m}$ .

#### Comparative Example 7

Example 1 was repeated, with only the outside of the film being corona-treated.

20 Comparative Example 8

Example 1 was repeated, with the thickness of the outer top layer being 1  $\mu\text{m}$ .

The raw materials and films were characterized using the following measurement methods:

25

#### Melt flow index

The melt flow index of the propylene polymers was measured in accordance with DIN 53 735 at a load of 21.6 N and at 230°C and at 190°C and 21.6 kg for polyethylenes.

30

#### Melting points

DSC measurement, maxima of the melting curve, heating rate 20 K/min.

### Gloss

The gloss was determined in accordance with DIN 67 530. The reflector value was measured as an optical parameter for the surface of a film. In accordance with the standards ASTM-D 523-78 and ISO 2813, the angle of incidence was set at 20° or 60°. A light beam hits the planar test surface at the set angle of incidence and is reflected or scattered thereby. The light beams incident on the photoelectronic receiver are displayed as a proportional electrical quantity. The measurement value is dimensionless and must be specified together with the angle of incidence.

### Roughness measurement

As a measure of the roughness of the insides of the films, the roughness values  $R_z$  of the films were measured in accordance with DIN 4768 Part 1 and DIN 4777, as well as DIN 4772 and 4774 by means of an S8P perthometer from Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen, by the profile method. The measurement head, a single-skid probe system in accordance with DIN 4772, was fitted with a probe tip having a radius of 5  $\mu\text{m}$  and an cone angle of 90° with a probe force of from 0.8 to 1.12 mN and a skid having a radius of 25 mm in the sliding direction. The vertical measurement range was set at 62.5  $\mu\text{m}$ , the probe zone to 5.6 mm and the cut-off of the RC filter in accordance with DIN 4768/1 to 0.25 mm.

### Density

The density is determined in accordance with DIN 53 479, Method A.

### Assessment of the handling properties:

Curl tendency: a film sheet in DIN A4 format is laid with the underside and the upper side on a flat substrate. After any static charge has dissipated, whether and to what extent the edges of the film lift up from the substrate is assessed and, where appropriate, measured. The curl tendency is regarded as good if the edge height is less than 1 mm, moderate if it is up to 2 mm.

Segregation ability: the frequency with which a handling machine takes more than one film sheet from the stack during loading of a sheet offset printing machine or the

blow-molding machine is assessed. The destackability is regarded as good at an incorrect removal rate of less than 1:10,000, poor at greater than 1:5000.

Mold charging: the error rate on laying the label in the blow mold is assessed.

- 5 Frequent errors are folding, turned-in edges and, in the case of electrostatic location, incorrect positioning due to movement in the mold. The charging ability is regarded as good at an error rate of less than 1:10,000, and poor at greater than 1:5000.

Adhesion:

- 10 It is assessed (A) whether the edge of the label can be lifted without using a tool, (B) whether a film detached from the substrate at the edge can be peeled off without destruction, and (C) whether the label detaches from the substrate after flexural stressing at a flexural radius of less than 3 cm. It is regarded as poor if (A) the edge spontaneously detaches in places from more than 1 in 100 blow moldings, if (B) the label detached at the edge can be peeled off without destruction from more than 1 in 100 blow moldings or if (C) the label detaches from the substrate after flexural stressing at a flexural radius of less than 3 cm.

- 20 Appearance of the labeled bottle: [the gloss of the printed film] the number and size of raised bubbles is assessed, and in addition the bubbles are classified by type and size. The appearance is classified as very good

Orange-peel: the appearance of a labeled bottle is classified as good if less than 30 bubbles of the orange-peel type are visible on the label and as moderate if more than 200 bubbles are visible.

- 25 Large bubbles: the appearance of a labeled bottle is classified as good if not more than 3 bubbles of not greater than 3 mm in diameter and not greater than 0.5 mm in height are visible. The appearance is regarded as poor if more than 15 relatively small bubbles of not greater than 3 mm in diameter and not greater than 0.5 mm in height or one bubble of greater than 10 mm in diameter or 2 mm in height are evident. The bottles that count are the worst ones.
- 30

The table below shows the properties of the in-mold-labeled, blow-molded bottles from the examples and comparative examples.

	Roughness Rz	Handling	Adhesion	Appearance
	nm			
Example 1		good	good	good
Example 2		good	good	good
Example 3		good	good	good
Example 4		good	good	good
Comparative Example 1		good	good in the areas in contact	large inflated bubbles
Comparative Example 3		segregation good; film kinks easily	good in the areas in contact	individual inflated bubbles



Comparative Example 4	good	poor (detaches at edge, flexural test poor)	large inflated bubbles; gloss poor
Comparative Example 5	segregation good; film kinks easily	good	poor (orange peel)
Example 5	still good	good	still good
Comparative Example 6	very good	poor (detaches at edge, can be de- tached substantially without destruction)	poor (wavy appear- ance after sponta- neous detachment from blow molding)
Comparative Example 7	moderate (segregation flawed)	good	good
Comparative Example 8	poor (tendency to curl during printing)	good	good

## Patent Claims

1. Use of a multilayered polypropylene film as in-mold label in the blow-molding process, in which the label film is laid in the mold of a blow-molding machine and has  
5 an inner top layer facing the container to be molded and an outer top layer in contact with the mold, characterized in that the inner top layer has a roughness Rz of at least 3.5  $\mu\text{m}$ .
2. Use according to claim 1, characterized in that the inner top layer comprises a  
10 mixture of at least two polymers which are not compatible with one another.
3. Use according to claim 2, characterized in that the mixture consists of a polyethylene and polypropylene or polypropylene copolymer, preferably propylene copolymer.
- 15 4. Use according to claim 2 and/or 3, characterized in that the mixture comprises from 5 to 50% by weight polyethylene, based on the total weight of the mixture.
5. Use according to claim 1, characterized in that the base layer is an opaque  
20 layer and comprises vacuole-initiating fillers, and the density of the film is from 0.65 to 0.85  $\text{g/cm}^3$ .
6. Use according to one or more of claims 1 to 5, characterized in that the thickness of the film is at least 50  $\mu\text{m}$ , preferably from 75 to 120  $\mu\text{m}$ .
- 25 7. Use according to one or more of claims 1 to 6, characterized in that the thickness of the inner top layer is between 0.5 and 5  $\mu\text{m}$ .
8. Use according to one or more of claims 1 to 7, characterized in that the  
30 thickness of the outer top layer is between 0.3 and 5  $\mu\text{m}$ .

9. Use according to one or more of claims 1 to 8, characterized in that the film comprises glycerol monostearate in its base layer and fatty acid amide in its top layers.

\* \* \* \* \*

1  
u  
im  
30  
30  
1  
1

**Abstract:**

The invention relates to the use of a multilayered polypropylene film as in-mold label in the blow-molding process, in which the label film is laid in the mold of a blow-molding machine and has an inner top layer facing the container to be molded and  
5 an outer top layer in contact with the mold, characterized in that the inner top layer has a roughness Rz of at least 3.5  $\mu\text{m}$ .

\* \* \* \* \*

nd fr  
lan.  
eid  
s.  
im W

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 199 49 898.9

**Anmeldetag:** 15. Oktober 1999

**Anmelder/Inhaber:** Hoechst Tresaphan GmbH, Neunkirchen/DE

**Bezeichnung:** Etikett aus Polyolefinfolie

**IPC:** G 09 F, C 08 L

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. April 2002  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Wehner

### Etikett aus Polyolefinfolie

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung einer opaken Folie als In-Mould-Etikett für das Blasformen.

Beim Blasformen eines Hohlkörpers wird ein Schlauch eines geeigneten Polymeren kontinuierlich oder diskontinuierlich extrudiert. Der Schlauch wird in eine mehrteilige  
10 Hohlform eingelegt, dabei am unteren Ende abgequetscht und zugleich am oberen Ende abgeschnitten. In die verbleibende obere Öffnung fährt eine Düse formschlüssig ein, durch die beim eigentlichen Blasvorgang Luft eingeblasen wird. Dabei wird die Schlauchblase aufgeblasen und formschlüssig an die Wandung der Hohlform angelegt. Danach wird die Form geöffnet, oben und unten überstehende  
15 Schlauchrest vom ausgeformten Hohlkörper entfernt und der Vorgang von neuem gestartet.

Die Etikettierung bei der Herstellung von Behältern mittels Blasformen ist im Stand der Technik bekannt und wird als In-Mould Etikettierung bezeichnet. Hierbei wird,  
20 meist von einem Roboter, ein Etikett so in die geöffnete Blasform eingelegt, daß die bedruckte Außenseite des Etiketts an der Formwand anliegt und die unbedruckte Innenseite dem zu formenden Hohlkörper zugewendet ist. Beim Zuführen der schlauchförmigen Schmelze und Ausformen des Hohlkörpers durch den Luftdruck schmiegt sich die noch plastische Oberfläche der Kunststoffmasse innig an das  
25 Etikett an und verbindet sich mit ihm zu einem etikettierten Behältnis.

Bei diesem Etikettierprozeß muß dafür gesorgt werden, daß das Etikett glatt und faltenfrei an der Formwand anliegt. Dies erfolgt entweder mittels Vakuum, das an feine Entlüftungsbohrungen in der Weise angelegt wird, daß die Bohrungen dabei  
30 vom Etikett weitgehend verschlossen werden, oder mittels elektrostatischer Kräfte zwischen dem elektrostatisch geladenen Etikett und der geerdeten Form.

Bei diesem Herstellprozeß wird das Etikett entweder, besonders bei einfachen Etikettenformen, in Rollenform zugeführt und an der Blasformmaschine zugeschnitten („Cut in place“) oder, bei komplexeren Etikettenumrissen, vorab und abseits der Blasformmaschine zugeschnitten, gestapelt und später an der Blasformmaschine vom Stapel vereinzelt (Cut & stack-Verfahren) und in die jeweilige Blasform eingelegt.

Folien aus thermoplastischen Kunststoffen werden in jüngster Zeit vermehrt zur Etikettierung von Behältnissen verwendet. Die Folien, die für eine derartige Verwendung geeignet sind, müssen ein ausgewähltes Eigenschaftsprofil aufweisen, um zu gewährleisten, daß sich Etikettenfolie und Formkörper glatt und blasenfrei aneinander schmiegen und sich miteinander verbinden. Hierfür wurden im Stand der Technik zum Teil technisch aufwendige Lösungen gefunden. So wird in einer Ausführungsform eine BOPP-Folie auf der Innenseite in einem Kreuzgitter-Raster mit einem Adhäsiv beschichtet. Es ist bekannt, daß eine solche Beschichtung mit erheblichen Unkosten verbunden ist.

Darüberhinaus erfordern die unterschiedlichen Druckverfahren und Etikettierungsprozesse unterschiedliche Folieneigenschaften, insbesondere verschiedene Eigenschaftsprofile. Dies bedeutet, daß sehr häufig nicht nur eine einzige gute Eigenschaft die Verwendung der Folie für den vorgesehenen Zweck ermöglicht. Vielmehr gewährleistet erst eine Vielzahl von Eigenschaften, die gleichzeitig an einer Folie realisiert werden müssen, die Verwendbarkeit für den vorgesehenen Zweck.

So wurde die Verwendung einer opaken Folie für die Blasform-In-Mould-Etikettierung vorgeschlagen, welche mindestens eine Basisschicht aufweist, die vakuoleninizierende Füllstoffe und Pigmente enthält und auf beiden Seiten dieser Basisschicht Deckschichten aufweist, wobei die Folie insgesamt eine Dicke von mindestens 85µm aufweist und die Basisschicht eine Kombination aus tertiärem

aliphatischen Amin und Fettsäureamid enthält und beide Deckschichten Antiblockmittel enthalten und die Dichte der Folie in einem Bereich von 0,65 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup> liegt sowie auf beiden Seiten corona- oder flamm-behandelt ist.

- 5 Ferner wurden vorgeschlagen, solche opaken Folie in Verbindung mit spezielle Additivrezepturen und speziell gewählten Foliendicken einzusetzen, um deren Verwendbarkeit für den erfindungsgemäßen Zweck zu gewährleisten.

- 10 Die bekannten Folien sind erfahrungsgemäß geeignet Hohlkörper mit flach-ovalem Querschnitt, insbesondere auf den flach gewölbten Flächen, zu etikettieren. Bei Hohlkörpern mit stärkeren Krümmungsradien, z.B. mit rund-ovalem Querschnitt oder bei Etikettierung der Schmalseiten flach-ovaler Hohlkörper treten Blasen auf, die das Erscheinungsbild erheblich stören. Diese Blasen sind in der Regel prall mit Luft gefüllt.

- 15 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, eine kostengünstige Etikettenfolie zur Verfügung zu stellen, welche für die In-Mould-Etikettierung im Blasform-Verfahren geeignet sein soll. Insbesondere soll die Folie als blasenfreies Etikett auf gewölbte Körper, auch mit starkem Krümmungsradius, aufzubringen sein
- 20 und keine anderweitigen optischen Defekte aufweisen. Gleichzeitig dürfen wichtige andere Gebrauchseigenschaften der Folie wie Glanz, Bedruckbarkeit, Entstapelbarkeit nicht beeinträchtigt werden.

- 25 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch die Verwendung einer mehrschichtigen Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett im Blasform-Verfahren. Bei der erfindungsgemäßen Verwendung wird die Etikettenfolie in die Hohlform einer Blasformmaschine eingelegt. Dabei weist die Etikettenfolie eine dem zu formenden Behälter zugewendet innere Deckschicht und eine mit der Hohlform in Kontakt befindlichen äußeren Deckschicht auf. Die innere Deckschicht hat eine Rauheit Rz
- 30 von mind. 3,5 µm.



Es wurde gefunden, daß die rauhe Innenseite der Etikettenfolie, deren Verwendbarkeit für den erfindungsgemäßen Zweck gewährleistet.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Folie, welche als Blow-Mould-Etikett  
5 verwendet wird, eine opake Folie. "Opake Folie" bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung eine undurchsichtige Folie, deren Lichtdurchlässigkeit (ASTM-D 1003-77) höchstens 70 %, vorzugsweise höchstens 50 %, beträgt.

Die Basisschicht der Mehrschichtfolie enthält im allgemeinen ein Polyolefin,  
10 vorzugsweise ein Propylenpolymer und gegebenenfalls vakuoleninitierende Füllstoffe und weitere Additive in jeweils wirksamen Mengen. Im allgemeinen enthält die Basisschicht mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-%, des Polyolefins, jeweils bezogen auf das Gewicht der Schicht.

15 Als Polyolefine sind Propylenpolymere bevorzugt. Diese Propylenpolymeren enthalten 90 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 95 bis 100 Gew.-%, insbesondere 98 bis 100 Gew.-%, Propyleneinheiten und besitzen einen Schmelzpunkt von 120°C oder höher, vorzugsweise 150 bis 170°C, und im allgemeinen einen  
20 Schmelzflußindex von 0,5 bis 8 g/10 min, vorzugsweise 2 bis 5 g/10 min, bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735). Isotaktisches Propylenhomopolymer mit einem ataktischen Anteil von 15 Gew.-% und weniger, Copolymere von Ethylen und Propylen mit einem Ethylengehalt von 5 Gew.-% oder weniger, Copolymere von Propylen mit C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-Olefinen mit einem Olefingehalt von 5 Gew.-% oder weniger,  
25 Terpolymere von Propylen, Ethylen und Butylen mit einem Ethylengehalt von 10 Gew.-% oder weniger und mit einem Butylengehalt von 15 Gew.-% oder weniger stellen bevorzugte Propylenpolymere für die Kernschicht dar, wobei isotaktisches Propylenhomopolymer besonders bevorzugt ist. Die angegebenen Gewichtsprozent  
30 beziehen sich auf das jeweilige Polymere.

Des weiteren ist eine Mischung aus den genannten Propylenhomo- und/oder

-copolymeren und/oder -terpolymeren und anderen Polyolefinen, insbesondere aus Monomeren mit 2 bis 6 C-Atomen, geeignet, wobei die Mischung mindestens 50 Gew.-%, insbesondere mindestens 75 Gew.-%, Propylenpolymerisat enthält. Geeignete andere Polyolefine in der Polymermischung sind Polyethylene, insbesondere HDPE, LDPE, VLDPE und LLDPE, wobei der Anteil dieser Polyolefine jeweils 15 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung, nicht übersteigt.

In der opaken Ausführungsform enthält die opake Basisschicht der Folie Füllstoffe in einer Menge von maximal 40 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der opaken Schicht. Füllstoffe sind im Sinne der vorliegenden Erfindung Pigmente und/oder vakuoleninizzierende Teilchen.

Pigmente sind im Sinne der vorliegenden Erfindung unverträgliche Teilchen, die im wesentlichen nicht zur Vakuolenbildung beim Verstrecken der Folie führen. Die färbende Wirkung der Pigmente wird durch die Teilchen selbst verursacht. Im allgemeinen liegt der mittlere Teilchendurchmesser der Pigmente im Bereich von 0,01 bis 1  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,01 bis 0,7  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,01 bis 0,4  $\mu\text{m}$ . Übliche Pigmente sind Materialien wie z.B. Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum), Siliciumdioxid und Titandioxid, worunter Weißpigmente wie Calciumcarbonat, Siliciumdioxid, Titandioxid und Bariumsulfat bevorzugt eingesetzt werden.

Die Titandioxidteilchen bestehen im allgemeinen zu mindestens 95 Gew.-% aus Rutil und werden bevorzugt mit einem Überzug aus anorganischen Oxiden und/oder aus organische Verbindungen mit polaren und unpolaren Gruppen eingesetzt. Derartige Beschichtungen des  $\text{TiO}_2$  sind im Stand der Technik bekannt.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind "vakuoleninizzierende Füllstoffe" feste Teilchen die mit der Polymermatrix unverträglich sind und beim Verstrecken der Folien zur Bildung von vakuolenartigen Hohlräumen führen, wobei Größe, Art und

Anzahl der Vakuolen von der Größe der festen Teilchen und den Streckbedingungen wie Streckverhältnis und Strecktemperatur abhängig sind. Die Vakuolen reduzieren die Dichte und geben den Folien ein charakteristisches perlmuttartiges, opakes Aussehen, welches durch Lichtstreuung an den Grenzflächen "Vakuole/Polymermatrix" entsteht. Im allgemeinen beträgt der mittlere Teilchen-

5 durchmesser der Teilchen 1 bis 6  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 1,5 bis 5  $\mu\text{m}$ . Der chemische Charakter der Teilchen spielt eine untergeordnete Rolle.

Übliche vakuoleninitiiierende Füllstoffe sind anorganische und/oder organische, mit

10 Polypropylen unverträgliche Materialien wie Aluminiumoxid, Aluminiumsulfat, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Silicate wie Aluminiumsilicat (Kaolinton) und Magnesiumsilicat (Talkum) und Siliciumdioxid, worunter Calciumcarbonat und Siliciumdioxid bevorzugt eingesetzt werden. Als organische Füllstoffe kommen die üblicherweise verwendeten, mit dem Polymeren der

15 Basisschicht unverträglichen Polymeren in Frage, insbesondere solche wie HDPE, Copolymere von cyclischen Olefinen, Polyester, Polystyrole, Polyamide, halogenierte organische Polymere, wobei Polyester wie beispielsweise Polybutylenterephthalate und Cycloolefincopolymere bevorzugt sind. „Unverträgliche Materialien bzw. unverträgliche Polymere“ im Sinne der vorliegenden Erfindung

20 bedeutet, daß das Material bzw. das Polymere in der Folie als separates Teilchen bzw. als separate Phase vorliegt.

Die Basisschicht enthält gegebenenfalls Pigmente in einer Menge von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 8 Gew.-%, insbesondere 1 bis 5 Gew.-%.

25 Vakuoleninizzierende Füllstoffe sind in einer Menge von 0,5 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-% enthalten. Die Angaben beziehen sich auf das Gewicht der Basisschicht.

Die vakuoleninitiiierenden Füllstoffe reduzieren die Dichte der Folie. Es wurde

30 gefunden, daß es in einer bevorzugten Ausführungsform besonders vorteilhaft ist, die Dichte der Folie in gewissen Grenzen zu halten, vorzugsweise in einem Bereich

von 0,5 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup>, insbesondere zwischen 0,65 und 0,85. Folien mit einer Dichte von kleiner 0,5 sind schwierig herzustellen und zeigen bei der Verwendung als Blasform-In-Mould-Etikett häufiger optische Störungen in Form der sogenannten Orangenhaut. Dabei deformiert sich die Etikettenfolie oberflächlich unter Ausbildung millimetergroßer Bläschen. Liegt die Dichte über 0,85 g/cm<sup>3</sup>, wird die Haftung zum Behältnis schlechter.

Die erfindungsgemäße Folie umfaßt neben der, vorzugsweise opaken, Basisschicht eine innere und eine äußere Deckschicht. Deckschichten sind im Sinne der vorliegenden Erfindung außenliegende Schichten, deren äußere Oberfläche die Folienoberfläche bildet. Im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die innere Oberfläche, bzw. die innere Deckschicht, diejenige Folienseite, welche dem Behältnis zugewandt ist und sich beim Blasformen mit dem Formkörper verbindet. Die äußere Oberfläche oder Deckschicht ist naturgemäß die gegenüberliegende Seite, welche beim Etikettierprozeß in Kontakt mit der Hohlform ist und beim etikettierten Behältnis die äußere Oberfläche bildet.

Die äußere Deckschicht der Mehrschichtfolie enthält im allgemeinen mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis <100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-%, eines Propylenpolymeren und im allgemeinen Antiblockmittel und Stabilisatoren sowie gegebenenfalls weitere übliche Additive wie Gleitmittel, z.B. Fettsäureamide oder Siloxane in jeweils wirksamen Mengen. Bevorzugt sind Ausführungsformen der äußeren Deckschicht, die Fettsäureamide enthalten. Die vorstehenden Angaben in Gew.-% beziehen sich auf das Gewicht der Deckschicht.

Das Propylenpolymere der äußeren Deckschicht ist vorzugsweise ein Copolymer aus Propylen und Ethylen oder Propylen und Butylen oder Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Für die Zwecke der Erfindung sind auch Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Ethylen und Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Weiterhin können Mischungen oder Blends aus zwei oder mehreren der genannten

Co- und Terpolymeren eingesetzt werden.

Für die äußere Deckschicht sind Ethylen-Propylen-Copolymere und Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymere bevorzugt, insbesondere statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Co- oder Terpolymeren.

10

Die vorstehend beschriebenen Co- und Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15g/10 min, auf. Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140°C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 120 bis 150°C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230°C und einer Kraft von 21,6 N (DIN 53735) gemessen.

15

Die innere Oberfläche der Mehrschichtfolie ist erfindungsgemäß rauh, Der Rz-Wert (bei cut off 25 mm) der Rauheit beträgt hierbei mindestens 3,5 µm, vorzugsweise mindestens 5,0 bis 10µm, insbesondere 5 bis 8µm. Es wurde gefunden, daß eine rauhe innere Oberfläche der Folie deren Verwendung als Blow-Mould Etikett sehr günstig beeinflusst. Entgegen den Erwartungen wird gleichzeitig die Haftung gegenüber dem Behältnis durch die rauhe Oberfläche nicht beeinträchtigt. Es wurde gefunden, daß insbesondere die Entstehung von Blasen, auch bei stärker gekrümmten Flächen, stark reduziert, teilweise sogar völlig vermieden wird.

20

25

Vermutlich trägt die Oberflächenrauheit dazu bei, daß Luftpolster, die sich beim Blasformen zwischen Behältnis und Etikett bilden, nicht eingeschlossen werden. Die rauhe Oberfläche bildet feine Kanäle, die ein Entweichen der Luft ermöglichen.

30

Grundsätzlich stehen dem Fachmann verschiedene Möglichkeiten zur Verfügung eine raue Oberfläche zu erzeugen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde gefunden, daß es besonders vorteilhaft ist, diese Rauheit durch Abmischen von Polypropylen mit unverträglichen oder teilverträglichen Polymeren zu erzeugen.

- 5 Dieses Verfahren ist technisch einfach realisierbar, da die Erzeugung rauher Oberflächen durch Mischen von unverträglichen Polymeren an sich im Stand der Technik bekannt ist. Es wurde gefunden, daß auf diese Weise hinreichende Rauheit gebildet wird, um eine „Entlüftung“ des aufgetragenen Etiketts zu ermöglichen, aber gleichzeitig wird die Haftung gegenüber dem Formkörper nicht beeinträchtigt. Auch  
10 andere wichtige Verarbeitungseigenschaften der Folie werden nicht nachteilig beeinflusst, z.B. ist die Folie noch immer sehr gut zu entstapeln .

- Die innere Deckschicht der Mehrschichtfolie besteht daher vorzugsweise aus einer Mischung oder einem Blend von zwei unverträglichen oder nur teilweise  
15 verträglichen Kunststoffen, die sich während der Herstellung der Folie voneinander in separaten Phasen scheiden. Eine geeignete Mischung kann z.B. im wesentlichen aus Polyethylenen PE und Polypropylenen PP bestehen. Dabei haben sich Mischungen, die im wesentlichen aus PE und Propylen-Co- oder -terpolymeren bestehen, als besonders geeignet erwiesen. Das Mischungsverhältnis wird dabei so  
20 gewählt, daß die innere Oberfläche der Mehrschichtfolie eine geeignete Rauheit aufweist. Mischungen aus PE und PP oder Propylen-co- und -terpolymeren sind dann für den Anwendungszweck geeignet, wenn das Mischungsverhältnis (Gewichtsverhältnis) zwischen PE : PP wie 1 : 12 bis 5 : 1, insbesondere zwischen 1 : 5 und 1 : 1,6 beträgt.

- 25 Das Polyethylen der oben beschriebenen Mischung kann ein hochdichtes oder ein niedrigdichtes Polyethylen sein, wobei letzteres sowohl nach dem Hoch- wie auch nach dem Niederdruck (oder Ziegler-Natta-)Verfahren hergestellt sein kann. Der Schmelzflußindex, gemessen bei 190 °C/ 2,16 kg, kann dabei zwischen 0,1 und  
30 30g/10min, vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 g/10 min, insbesondere 0,5 bis 5g/10min betragen.

Das Propylenpolymere der Mischung für die inneren Deckschicht ist vorzugsweise ein Copolymer aus Propylen und Ethylen oder Propylen und Butylen oder Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen. Für die Zwecke der Erfindung sind auch Terpolymere von Ethylen und Propylen und Butylen oder Ethylen und Propylen und einem anderen Olefin mit 5 bis 10 Kohlenstoffatomen geeignet. Weiterhin können Mischungen oder Blends aus zwei oder mehreren der genannten Co- und Terpolymeren eingesetzt werden.

- 10 Für die Mischung mit PE sind Ethylen-Propylen-Copolymere und Ethylen-Propylen-Butylen-Terpolymere bevorzugt, insbesondere statistische Ethylen-Propylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 2 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 5 bis 8 Gew.-%, oder statistische Ethylen-Propylen-Butylen-1-Terpolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 6 Gew.-%, und einem Butylen-1-Gehalt von 3 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 8 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Co- oder Terpolymeren.

Die vorstehend beschriebenen Co- und Terpolymeren weisen im allgemeinen einen Schmelzflußindex von 1,5 bis 30 g/10 min, vorzugsweise von 3 bis 15 g/10 min, auf.

- 20 Der Schmelzpunkt liegt im Bereich von 120 bis 140°C. Das vorstehend beschriebene Blend aus Co- und Terpolymeren hat einen Schmelzflußindex von 5 bis 9 g/10 min und einen Schmelzpunkt von 110 bis 150°C. Alle vorstehend angegebenen Schmelzflußindices werden bei 230°C und einer Kraft von 2,16 N (DIN 53735) gemessen.

- 25 Die innere Deckschicht enthält im allgemeinen mindestens 70 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis <100 Gew.-%, insbesondere 90 bis 98 Gew.-% (bezogen auf das Gewicht der Deckschicht), der Mischung aus Propylenpolymeren und Polyethylen. Darüber hinaus können in der inneren Deckschicht Antiblockmittel sowie Stabilisatoren und gegebenenfalls weitere übliche Additive wie Gleitmittel, z.B. Fettsäureamide oder Siloxane in jeweils wirksamen Mengen enthalten sein.
- 30

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es ebenfalls möglich durch andere Maßnahmen eine geeignete Oberflächenrauigkeit der inneren Deckschicht zu erzeugen. Beispielsweise ist es möglich durch verfahrenstechnische Maßnahmen  
5 oder durch entsprechende  $\beta$ -Nukleierungsmittel in der inneren Deckschicht die Bildung von  $\beta$ -Sphäroliten beim Abkühlen der Vorfolie zu steigern, wodurch beim anschließenden Verstrecken kraterartige Verformungen auf der Oberfläche entstehen, welche ebenfalls die Entlüftung des Etiketts beim Etikettieren ermöglichen. Gleichfalls sind mechanische Verfahren wie z. B. Prägeverfahren  
10 grundsätzlich möglich, wenngleich auch nicht bevorzugt, da derartige nachgeschaltete Maßnahmen kostengünstig sind.

Hinsichtlich der enthaltenen Additive ist es bevorzugt, daß die Basisschicht tertiäres aliphatisches Amin in einer Menge von 0,02 bis 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis  
15 0,2 Gew.-%, und Fettsäureamide in einer Menge von 0,04 bis 0,4 Gew.-%, , vorzugsweise 0,07 bis 0,25 Gew.-%, und Glycerinmonostearat in einer Menge von 0,05 bis 0,4 Gew.-%, vorzugsweise 0,10 bis 0,25 Gew.-%, enthält.

Tertiäre aliphatische Amine umfassen Verbindungen der allgemeinen Formel  $R_3N$ ,  
20 worin R einen Fettsäurerest oder einen  $C_{12}$ - $C_{18}$ -Alkylrest oder einen hydroxy-substituierten Alkylrest bedeutet, wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können. Hydroxy-substituierte Alkylreste sind bevorzugt Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylreste. Besonders bevorzugt sind N,N-bis(2-hydroxyethyl)-alkylamine. Technisch kommen häufig Gemische unterschiedlich substituierter  
25 tertiärer aliphatischer Amine zum Einsatz, die auch um Oxyalkylen-Gruppen verlängerte Hydroxyalkylketten enthalten können. Darüber hinaus können auch N,N-bis-Hydroxyalkyl-fettsäureester zum Einsatz kommen.

Als Carbonsäureamide sind Amide einer wasserlöslichen Carbonsäure mit 8 bis 24  
30 C-Atomen oder Mischungen dieser Amide umfaßt. Insbesondere sind Erucasäureamid, Ölsäureamid, Stearinsäureamid und ähnliche bevorzugt.



Als Glycerinmonostearate kommen technisch gleichfalls Stoffgemische in Betracht, die neben dem Stearylrest auch weitere Fettsäurereste enthalten können und sich bzgl. des Substitutionsmusters am Glycerinrest unterscheiden. Besonders vorteilhaft sind Gemische mit einem hohen Anteil an alpha-Glycerinmonostearat.

Die üblichen Menge an Antiblockmittel in den Deckschichten liegen im Bereich von 0,05 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,15 bis 0,6 Gew.-%. Fettsäureamide können in der Deckschicht in einer Menge von 0,05 bis 0,3 Gew.-%. Darüber hinaus können die Deckschichten auch Siloxane in einer Menge von 0,05 bis 1,0, vorzugsweise von 0,1 bis 0,5 Gew.-% enthalten.

Geeignete Antiblockmittel sind anorganische Zusatzstoffe wie Siliciumdioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilicat, Aluminiumsilicat, Calciumphosphat und dergleichen und/oder unverträgliche organische Polymerisate wie Polyamide, Polyester, Polycarbonate, und/oder vernetzte organische Polymerisate wie Polymethacrylate und Polysiloxane und dergleichen, bevorzugt werden Benzoguanaminformaldehyd-Polymere, Siliciumdioxid und Calciumcarbonat. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 6  $\mu\text{m}$ , insbesondere 2 und 5  $\mu\text{m}$

Die Gesamtdicke der Folie beträgt im allgemeinen mindestens 50 bis 150  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 80 bis 120  $\mu\text{m}$ , insbesondere 90 bis 100  $\mu\text{m}$ . Dünne Folien von unter 50  $\mu\text{m}$  zeigen trotz rauher innerer Oberfläche bei der Verwendung als Etikett leicht Blasen, die häufig prall gefüllt oder aufgeblasen erscheinen.

Die Dicke der äußeren Deckschicht liegt bevorzugt im Bereich von 0,3 bis 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere 0,7 bis 2  $\mu\text{m}$ . Im Rahmen der vorliegenden Erfindung hat sich gezeigt, daß eine vergleichsweise dicke äußere Deckschicht vorteilhaft für die Folienoptik ist, was für die Qualität des Druckbildes auf der bedruckten äußeren Seite der Etikettenfolie von Vorteil ist. Dabei wurde gefunden, daß für opake Basisschichten mit einer Schichtdicke von bis zu 70  $\mu\text{m}$  die Deckschichtdicke vergleichsweise

unkritisch ist. Es hat sich gezeigt, daß mit sehr dicken opaken Basisschichten von über 80 µm eine gleichmäßige Optik besonders schwierig zu erzielen ist. Dieses Problem konnte gelöst werden, indem die dicke opake Basisschicht mit besonders dicken Deckschichten von über 1,5 µm versehen wird.

5

Die Schichtdicke der inneren Deckschicht liegt im allgemeinen in einem Bereich von 0,5 bis 5 µm. Vorteile bzgl. der Haftung des Etiketts auf dem Hohlkörper ergeben sich, wenn die Schichtdicke der inneren Deckschicht im Bereich von 1 bis 4 µm , vorzugsweise 2 bis 4 µm liegt. Ferner ergab sich eine besonders gute Planlage bei  
10 der Verarbeitung der Folie (Drucken, Stapeln und Vereinzeln) , wenn die Dicke der Deckschicht auf der inneren Seite gleich der oder um nicht mehr als 100 % dicker war als die Deckschicht auf der inneren Seite.

Um den verschiedenen Anforderungen weitestgehend gerecht zu werden, ist eine  
15 Ausführungsform der Folie mit einer äußeren Deckschicht von 1,5 bis 2 µm und einer inneren Deckschicht von 2,5 bis 4 µm besonders vorteilhaft.

Die erfindungsgemäße Folie ist mindestens dreischichtig und umfaßt als wesentliche coextrudierten Schichten immer die Basisschicht sowie beidseitig mindestens je eine  
20 Deckschicht, wobei Ausführungsformen mit einer opaken Basisschicht bevorzugt sind. Gegebenenfalls sind auch vier- und fünfschichtige Ausführungsformen möglich, bei welchen die opake Schicht die Basisschicht der Folie bildet und ein- oder beidseitig auf den Oberflächen der Basisschicht- eine Zwischenschicht aufgebracht ist.

25

Häufig anzutreffende Ausbildungsformen von BOPP-Folien werden auf einer Seite Corona- oder Flamm-behandelt, um aufzutragende Druckfarben, Metallschichten oder Adhäsive zu verankern, vorzugsweise auf der äußeren Deckschicht.

30 Die gegenüberliegende, innere Seite bleibt üblicherweise unbehandelt. Die erfindungsgemäße In-Mould-Etikettenfolie erwies sich beim Einlegen in die

Blasformmaschine nach dem Cut & stack-Verfahren in einer Ausführungsform mit beidseitiger Corona- oder Flamm-Vorbehandlung als besonders einfach und zuverlässig zu vereinzeln.

- 5 Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie nach dem an sich bekannten Coextrusionsverfahren.

10 Im Rahmen dieses Verfahrens wird so vorgegangen, daß die den einzelnen Schichten der Folie entsprechenden Schmelzen durch eine Flachdüse coextrudiert werden, die so erhaltene Folie zur Verfestigung auf einer oder mehreren Walze/n abgezogen wird, die Folie anschließend gegebenenfalls biaxial gestreckt (orientiert), die gegebenenfalls biaxial gestreckte Folie thermofixiert und an einer Seite, vorzugsweise an beiden Oberflächenschichten corona- oder flammbehandelt wird.

- 15 Die biaxiale Streckung (Orientierung) ist bevorzugt und kann simultan oder aufeinanderfolgend durchgeführt werden, wobei die aufeinanderfolgende biaxiale Streckung, bei der zuerst längs (in Maschinenrichtung) und dann quer (senkrecht zur Maschinenrichtung) gestreckt wird, besonders günstig ist.

- 20 Zunächst wird wie beim Coextrusionsverfahren üblich das Polymere oder die Polymermischung der einzelnen Schichten in einem Extruder komprimiert und verflüssigt, wobei die gegebenenfalls zugesetzten Additive bereits im Polymer enthalten sein können. Die Schmelzen werden dann gleichzeitig durch eine Flachdüse (Breitschlitzdüse) gepreßt, und die ausgepreßte mehrschichtige Folie wird  
25 auf einer oder mehreren Abzugswalzen bei einer Temperatur von 10 bis 90 °C, bevorzugt 20 bis 60 °C abgezogen, wobei sie abkühlt und sich verfestigt.

- Vorzugsweise wird die so erhaltene Folie dann in Längsrichtung bei einer Temperatur von weniger als 140°C, vorzugsweise im Bereich von 110 bis 125 °C in  
30 einem Verhältnis von 4:1 bis 7:1 und in Querrichtung bei einer Temperatur größer 140°C, vorzugsweise bei 145 bis 160°C um den Faktor 6:1 bis 11:1 gestreckt. Das

Längsstrecken wird man zweckmäßigerweise mit Hilfe zweier entsprechend dem angestrebten Streckverhältnis verschieden schnellaufender Walzen durchführen und das Querstrecken mit Hilfe eines entsprechenden Kluppenrahmens.

- 5 An die biaxiale Streckung der Folie schließt sich ihre Thermofixierung (Wärmebehandlung) an, wobei die Folie etwa 0,5 bis 10 s lang bei einer Temperatur von 110 bis 150°C gehalten wird. Anschließend wird die Folie in üblicher Weise mit einer Aufwickeleinrichtung aufgewickelt.
- 10 Vorzugsweise werden wie oben erwähnt nach der biaxialen Streckung wird üblicherweise eine, vorzugsweise beide Oberfläche/n der Folie nach einer der bekannten Methoden corona- und/oder flammbehandelt.

- 15 Für die alternative Coronabehandlung wird die Folie zwischen zwei als Elektroden dienenden Leiterelementen hindurchgeführt wird, wobei zwischen den Elektroden eine so hohe Spannung, meist Wechselspannung (etwa 10 000 V und 10 000 Hz), angelegt ist, daß Sprüh- oder Coronaentladungen stattfinden können. Durch die Sprüh- oder Coronaentladung wird die Luft oberhalb der Folienoberfläche ionisiert und reagiert mit den Molekülen der Folienoberfläche, so daß polare Einlagerungen in
- 20 der im wesentlichen unpolaren Polymermatrix entstehen. Die Behandlungsintensitäten liegen im üblichen Rahmen, wobei 38 bis 45 mN/m bevorzugt sind.

Die Erfindung wird nunmehr durch die nachfolgenden Beispiele erläutert.

25 Beispiel 1

- Nach dem Coextrusionsverfahren wurde aus einer Breitschlitzdüse bei einer Extrusionstemperatur von 260 °C als Summe eine Dreischichtfolie mit einem Schichtaufbau ABC extrudiert, d. h. auf die Basisschicht B war auf der zur
- 30 Bedruckung vorgesehenen, als „äußere“ bezeichneten Seite eine Deckschicht A, auf der gegenüberliegenden „inneren“ Seite eine Deckschicht D aufgebracht. Die

Deckschichten A und C wurden coronabehandelt.

Die wesentlichen Komponenten der Basisschicht B waren:

- 5 88,65 Gew.-% Propylenhomopolymerisat (PP) mit einem n-heptanlöslichen Anteil von 4,5 Gew.-% (bezogen auf 100 % PP) und einem Schmelzpunkt von 165 °C; und einem Schmelzflußindex von 3,2 g/10 min bei 230 °C und 21,6 N Belastung (DIN 53 735);
- 6,00 Gew.-% TiO<sub>2</sub> über Masterbatch ® P 8555 LM, Lieferant Firma Schulman GmbH, Hüttenstraße 211, D-54578 Kerpen;
- 10 0,10 Gew.-% N,N-bis(2-hydroxyethyl)-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-alkylamin (®Armostat 300)
- 0,25 Gew.-% Erucasäureamid
- 5,00 Gew.-% Calciumcarbonat mit einer Körnung von 3 µm.

- 15 Die Deckschicht A bestand aus einem statistischen Ethylen-Propylen-Copolymeren der Fa.Solvay (Eltex PKS 409), mit einem Ethylengehalt von 4,5 Gew.-%,. Der Schmelzpunkt des Ethylen-Propylen-Copolymeren lag bei 134 °C, wobei der Schmelzflußindex 7,0 g/10 min betrug.

Die Deckschicht C bestand aus einer Mischung aus

- 20 74,8 Gew.-% einem statistischen Ethylen-Propylen-Copolymeren der Fa.Solvay (Eltex PKS 409), mit einem Ethylengehalt von 4,5 Gew.-%, und einem Schmelzpunkt von 134°C und einem Schmelzflußindex von 7,0 g/10 min bei 230° C und 2,16 kg
- 25 25 Gew.-% eines HDPE in Blasfolienqualität mit einer Dichte von 0,934 und einem MFI von 0,15g/10min bei 190°C und 2,16kg und
- 0,1 Gew.-% Antiblockmittel (®Syloblock 45) sowie
- 0,1 Gew.-% Erucasäureamid.
- 30

Alle Schichten enthielten zur Stabilisierung 0,12 Gew.-% Pentaerythrityl-Tetrakis-4-(3,5-ditertiärbutyl-4-hydroxyphenyl)-propionat (@Irganox 1010) sowie als Neutralisationsmittel 0,06 Gew.-% Calciumstearat.

- 5 Die extrudierte Dreischichtfolie wurde über die entsprechenden Verfahrensschritte nach der Coextrusion über eine erste Abzugswalze und ein weiteres Walzentrio abgezogen und abgekühlt, anschließend längsgestreckt, quergestreckt, fixiert und coronabehandelt, wobei im einzelnen die folgenden Bedingungen gewählt wurden:
- |                       |                             |
|-----------------------|-----------------------------|
| Extrusion:            | Extrusionstemperatur 260 °C |
| 10 Längsstreckung:    | Streckwalze T = 135 °C      |
| Längsstreckung um den | Faktor 4,5                  |
| Querstreckung:        | Aufheizfelder T = 180 °C    |
| Streckfelder          | T = 177 °C                  |
| Querstreckung um den  | Faktor 8                    |
| 15 Fixierung:         | Temperatur T = 155 °C       |
| Coronabehandlung:     | Spannung: 10 000 V          |
|                       | Frequenz: 10 000 Hz         |

- Die so hergestellte Mehrschichtfolie wies direkt nach der Herstellung eine
- 20 Oberflächenspannung von 40 bis 41 mN/m auf der äußeren Seite, eine solche von 39 bis 40 mN/m auf der inneren Seite auf. Die Folie war ca. 90 µm dick, wobei die Dicke der Deckschicht A etwa 2 µm, diejenige der Deckschicht C 4 µm betrug. Die Folie wies eine Dichte von 0,72 g/cm³ auf.

- 25 Die Folie wurde bedruckt und auf die Etikettenform zugeschnitten und gestapelt. Die Etikettenstapel wurden wie üblich an der Blasformmaschine bereitgestellt. Eine Blasformmaschine mit automatischer Etikettenzuführung wurde mit einem Werkzeug „A“ für eine bauchige Flasche mit senkrecht nach obenweisendem Ausguß bestückt. Die Geometrie der Flaschenform A wurde so gewählt, daß ein horizontaler Schnitt in
- 30 halber Höhe der zu etikettierenden Fläche ein Verhältnis von Länge zu Breite von 131 zu 91 mm aufwies. Die Blasformmaschine wurde mit HD-PE Blasformware beschickt

und unter den für HD-PE üblichen Verarbeitungsbedingungen gefahren.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in der untenstehenden Tabelle beschrieben.

5

## Beispiel 2

**Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Basisschicht als Gleit- und Antistatik-Mittel**

**0,15 Gew.-%      Glycerin-monostearat**

**0,05 Gew.-% N,N-bis(2-hydroxyethyl)-(C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>)-alkylamin (®Armostat 300)**

10	0,05 Gew.-%	Erucasäureamid
----	-------------	----------------

enthielt. In der Deckschicht C wurde außerdem das oben beschriebene PE und das oben beschriebene PP im Verhältnis 40 : 60 eingesetzt. Die Verfahrensparameter (Extruderdrehzahl) wurden so eingestellt, daß, abweichend von Beispiel 1, die Gesamt-Dicke der Folie 60 µm, die Dicke der Deckschicht auf der inneren Seite 3 µm betrug.

### Beispiel 3

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der Folie 70  $\mu\text{m}$ , ihre Dichte  $0,8\text{g}/\text{cm}^3$ ,  
20 die Dicke der Deckschicht A auf der äußeren Seite 1,5  $\mu\text{m}$ , die Dicke der  
Deckschicht C auf der inneren Seite 3  $\mu\text{m}$  betrug sowie PE und PP im Verhältnis  
25:75 enthielt.

### Beispiel 4

25 Beispiel 1 wurde wiederholt., wobei die Mischung der inneren Deckschicht C statt HDPE 25Gew.-% eines LDPE s (Borealis LE 0609) mit einer Dichte von 0,923 und mit einem Schmelzflußindex von 0,85g/10min bei 190°C und 2,16 kg enthielt.

### Vergleichsbeispiel 1

30 Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der Folie 90  $\mu\text{m}$  betrug. Beide Deckschichten halten die gleiche Zusammensetzung wie die äußere Deckschicht A

in Beispiel 1, d. h. bestanden im wesentlichen aus statistischem Ethylen-Propylen-Copolymeren.

#### Vergleichsbeispiel 2

- 5 Vergleichsbeispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde die Blasformmaschine mit einem Werkzeug „B“ für eine bauchige Flasche bestückt, welches gleichfalls einen senkrecht nach oben weisenden Ausguß aufweist. Die Geometrie der Flaschenform „B“ wurde jedoch so gewählt, daß ein horizontaler Schnitt in halber Höhe der zu etikettierenden Fläche ein Verhältnis von Länge zu Breite von 135 zu 82 mm
- 10 aufwies, dessen Langseite näherungsweise einen Kreis mit einem Radius 285 mm entspricht.

#### Vergleichsbeispiel 3

- Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der Folie 40  $\mu\text{m}$ ; die Dicke der
- 15 Deckschicht auf der inneren Seite 3  $\mu\text{m}$  betrug.

#### Vergleichsbeispiel 4

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke beider Deckschichten 0,7  $\mu\text{m}$  betrug.

#### 20 Vergleichsbeispiel 5

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dichte der Folie 0,52  $\text{g/cm}^3$  betrug.

#### Beispiel 5

- Vergleichsbeispiel 5 wurde wiederholt, wobei die Dichte der Folie 0,65  $\text{g/cm}^3$  betrug.
- 25

#### Vergleichsbeispiel 6

Beispiel 3 wurde wiederholt, wobei die Dichte der Folie 0,86  $\text{g/cm}^3$ , die Dicke der inneren Deckschicht 2  $\mu\text{m}$  betrug.

#### 30 Vergleichsbeispiel 7

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei nur die Außenseite der Folie Corona-behandelt

30  
Dichte  
W  
30  
30



wurde.

### Vergleichsbeispiel 8

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei die Dicke der äußeren Deckschicht 1 µm betrug.

5

Zur Charakterisierung der Rohstoffe und der Folien wurden die folgenden Meßmethoden benutzt:

### Schmelzflußindex

- 10 Der Schmelzflußindex der Propylenpolymeren wurde nach DIN 53 735 bei 21,6 N Belastung und 230 °C gemessen und bei 190°C und 21,6kg für Polyethylene.

### Schmelzpunkte

DSC-Messung, Maxima der Schmelzkurve, Aufheizgeschwindigkeit 20 °K/min.

15

### Glanz

Der Glanz wurde nach DIN 67 530 bestimmt. Gemessen wurde der Reflektorwert als optische Kenngröße für die Oberfläche einer Folie. Angelehnt an die Normen ASTM-D 523-78 und ISO 2813 wurde der Einstrahlwinkel mit 20° oder 60° eingestellt. Ein  
20 Lichtstrahl trifft unter dem eingestellten Einstrahlwinkel auf die ebene Prüffläche und wird von dieser reflektiert bzw. gestreut. Die auf den photoelektronischen Empfänger auffallenden Lichtstrahlen werden als proportionale elektrische Größe angezeigt. Der Meßwert ist dimensionslos und muß mit dem Einstrahlwinkel angegeben werden.

25

### Rauheitsmessung

- Als Maß für die Rauheit der Innenseiten der Folien wurden die Rauheitswerte Rz der Folien wurden in Anlehnung an DIN 4768 Teil 1 und DIN 4777 sowie DIN 4772 und  
30 4774 mittels eines Perthometer Typ S8P der Firma Feinprüf Perthen GmbH, Göttingen, nach dem Tastschnitt-Verfahren gemessen. Der Meßkopf, ein

Einkufentastsystem gemäß DIN 4772, war mit einer Tastspitze mit dem Radius 5 µm und einem Flankenwinkel von 90 ° bei einer Auflagekraft von 0,8 bis 1,12 mN sowie einer Gleitkufe mit Radius 25 mm in Gleitrichtung ausgestattet. Der vertikale Meßbereich wurde auf 62,5 µm, die Taststrecke auf 5,6 mm und der Cut-off des RC-  
5 Filters gemäß DIN 4768/1 auf 0,25 mm eingestellt.

#### Dichte

Die Dichte wird nach DIN 53 479, Verfahren A, bestimmt.

#### 10 Bewertung der Handling-Eigenschaften:

Rollneigung: Ein Folienblatt vom Format DIN A4 wird jeweils mit der Unter- und der Oberseite auf eine flache Unterlage gelegt. Nach Abklingen eventueller statischer Aufladung wird bewertet und ggf. gemessen, ob und inwieweit die Ränder der Folie sich von der Unterlage abheben. Bei einer Randhöhe von weniger als 1 mm gilt die  
15 Rollneigung als gut, bei bis zu 2 mm als mäßig.

Vereinzelbarkeit: Bewertet wird die Häufigkeit, mit der ein Handhabungsautomat bei der Beschickung einer Bogen-Off-set-Druckmaschine bzw. der Blasformmaschine mehr als ein Folienblatt vom Stapel entnimmt. Bei einer Fehlentnahmerate von unter  
20 1 : 10000 gilt die Entstapelbarkeit als gut, bei über 1 : 5000 als schlecht.

Formbeschickung: Bewertet wird die Fehlerrate bei der Einlegung des Etiketts in die Blasform. Häufige Fehler sind Knickbildung, eingeschlagene Kanten und, bei elektrostatischer Fixierung, Fehlpositionierung durch Verschiebung in der Form. Bei einer Fehlerrate von unter 1 : 10000 gilt die Beschickungsfähigkeit als gut, bei über 1  
25 : 5000 als schlecht.

#### Haftung

Bewertet wird, (A) ob sich der Rand des Etiketts ohne Verwendung von Werkzeug abheben läßt, (B) ob sich eine Folie, die am Rand vom Untergrund gelöst wurde,  
30 zerstörungsfrei abziehen läßt und (C) ob sich das Etikett nach Biegebeanspruchung mit einem Biegeradius von kleiner 3 cm von der Unterlage ablöst. Als schlecht gilt,

wenn (A) der Rand sich stellenweise an mehr als 1 von 100 Hohlkörpern spontan löst, wenn (B) sich von mehr als 1 von 100 Hohlkörpern das am Rand gelöste Etikett unzerstört abziehen läßt oder wenn (C) sich das Etikett nach Biegebeanspruchung mit einem Biegeradius von kleiner 3 cm von der Unterlage ablöst.

5

Aussehen der etikettierten Flasche: Bewertet wird [der Glanz der bedruckten Folie,] die Zahl und Größe von blasenförmigen Abhebungen, zudem werden die Blasen klassifiziert nach ihrer Art und Größe. Das Aussehen wird als sehr gut eingestuft

Orangenhaut: Das Aussehen einer etikettierten Flasche wird als gut eingestuft, wenn  
10 weniger als 30 Bläschen des Orangenhauttyps auf dem Etikett zu sehen sind, als mäßig, wenn mehr als 200 Bläschen zu sehen sind.

Große Blasen: Das Aussehen einer etikettierten Flasche wird als gut eingestuft, wenn nicht mehr als 3 Blasen von nicht mehr als 3 mm Durchmesser und nicht mehr als 0,5 mm Höhe zu sehen sind. Das Aussehen gilt als schlecht, wenn mehr als 15  
15 kleinere Blasen von nicht mehr als 3 mm Durchmesser und nicht mehr als 0,5 mm Höhe bzw. eine Blase von mehr als 10 mm Durchmesser oder 2 mm Höhe zu sehen sind. Maßgebend sind die schlechtesten Flaschen.

20 In der nachstehenden Tabelle sind die Eigenschaften der In-Mould-etikettierten blasengeformten Flaschen der Beispiele und Vergleichsbeispiele zusammengefaßt.

	Rauhheit Rz	Handling	Haftung	Aussehen
	nm			
Beispiel 1		gut	gut	gut
Beispiel 2		gut	gut	gut
Beispiel 3		gut	gut	gut
Beispiel 4		gut	gut	gut
Vergleichs beispiel 1		gut	in den anliegenden Partien gut	große pralle Blasen
Vergleichs beispiel 3		Vereinzelung gut; Folie knickt leicht	in den anliegenden Partien gut	einzelne pralle Blasen
Vergleichs beispiel 4		gut	schlecht (löst sich am Rand, Biegetest schlecht)	große pralle Blasen; Glanz mangelhaft
Vergleichs beispiel 5		Vereinzelung gut; Folie knickt leicht	gut	schlecht (Orangenhaut)

Beispiel 5		noch gut	gut	noch gut	
Vergleichs beispiel 6		sehr gut	schlecht (löst sich am Rand, kann weitgehend unzerstört abgezogen werden)	schlecht Aussehen nach spontaner Ablösung vom Hohlkörper)	(welliges)
Vergleichs beispiel 7		mäßig (Vereinzelung fehlerhaft)	gut	gut	
Vergleichs beispiel 8		schlecht (Rollneigung beim Drucken)	gut	gut	

## Patentansprüche

- 5 1. Verwendung einer mehrschichtigen Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett im Blasform-Verfahren, bei der die Etikettenfolie in die Hohlform einer Blasformmaschine eingelegt wird und dabei eine dem zu formenden Behältnis zugewendet innere Deckschicht aufweist und eine mit der Hohlform in Kontakt befindlichen äußeren Deckschicht aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die innere
- 10 Deckschicht eine Rauheit Rz von mind. 3,5 µm aufweist.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die innere Deckschicht eine Mischung aus mindestens zwei nicht miteinander verträglichen
- 15 Polymeren enthält.
3. Verwendung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung aus einem Polyethylen und Polypropylen oder Polypropylenmischpolymerisat vorzugsweise Propylencopolymer besteht
- 20 4. Verwendung nach Anspruch 2 und/oder 3 dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 5 bis 50 Gew.-% des Polyethylens bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung enthält.
- 25 5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Basisschicht eine opake Schicht ist und vakuoleninitiierende Füllstoffe enthält und die Dichte der Folie 0,65 bis 0,85 g/cm<sup>3</sup> beträgt.
- 30 6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Folie mindestens 50 µm, vorzugsweise 75 und 120 µm, beträgt.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der inneren Deckschicht zwischen 1,5 und 5 µm beträgt.

5

8. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der äußeren Deckschicht zwischen 0,3 und 5 µm beträgt.

10 9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie in ihrer Basisschicht Glycerinmonostearat und in den Deckschichten Fettsäureamid enthält.

15

\*\*\*\*\*

**Zusammenfassung:**

- 5 Die Erfindung betrifft die Verwendung einer mehrschichtigen Polypropylenfolie als In-Mould-Etikett im Blasform-Verfahren, bei der die Etikettenfolie in die Hohlform einer Blasformmaschine eingelegt wird und dabei eine dem zu formenden Behältnis zugewendet innere Deckschicht aufweist und eine mit der Hohlform in Kontakt befindlichen äußeren Deckschicht aufweist wobei die innere Deckschicht eine
- 10 Rauheit Rz von mind. 3,5 µm aufweist.

\*\*\*\*\*